

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049090

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08K 5/5399
C08L101/16
H05K 3/46

(21)Application number : 11-226999

(71)Applicant : TOSHIBA CHEM CORP

(22)Date of filing : 11.08.1999

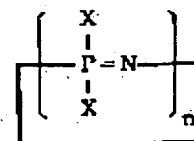
(72)Inventor : INMAKI NORIKO
HANAMURA KENICHIRO
OGAWA KATSURA

(54) BUILD-UP TYPE MULTI-LAYER PRINTED WIRING BOARD, AND RESIN COMPOSITION AND RESIN FILM USED THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition which has improved heat resistance, moisture resistance and corrosion resistance and does not emit a poisonous gas by blending a thermoplastic or thermosetting resin having a specific weight average molecular weight, an epoxy resin, a cyclophosphazene compound, an inorganic filler, a curing agent and a curing promoter.

SOLUTION: A composition for build-up which is applicable for build-up of a multi-layer printed wiring board is obtained by blending 5-80 wt.% of a thermoplastic or thermosetting resin having a weight average molecular weight of at least 10,000, an epoxy resin having at least 2 epoxy groups in its molecule, a cyclophosphazene compound of the formula having a melting point of not less than 80° C, 5-100 wt.% of an inorganic filler, a curing agent and a curing promoter. A resin film with a carrier is obtained by coating this composition on one side of a copper foil or a carrier sheet and curing it halfway. In the formula, X is H or an organic group not containing a halogen; and (n) is 3-10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-49090

(P2001-49090A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/5399		C 0 8 K 5/5399	5 E 3 4 6
C 0 8 L 101/16		H 0 5 K 3/46	T
H 0 5 K 3/46		C 0 8 L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-226999

(22)出願日 平成11年8月11日(1999.8.11)

(71)出願人 390027415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(72)発明者 印牧 典子

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ

ミカル株式会社川口工場内

(72)発明者 花村 賢一郎

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ

ミカル株式会社川口工場内

(74)代理人 100084065

弁理士 諸田 英二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ビルドアップ型多層プリント配線板とそれに用いる樹脂組成物および樹脂フィルム

(57)【要約】

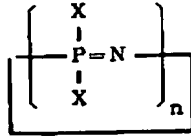
【課題】 耐湿性燃焼時に有毒ガスである臭化水素等を発生させることなく耐熱性、耐湿性に優れるビルドアップ用樹脂組成物が提供される。それにより、耐熱性、耐湿性に優れたキヤリアシート付き樹脂フィルムおよびビルドアップ型多層プリント配線板を製造することができる。

【解決手段】 (A)重量平均分子量が10000以上である熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂、(B)エポキシ樹脂、(C)シクロホスファゼン化合物、(D)無機充填剤(E)硬化剤及び(F)硬化促進剤を必須成分とし、全体の樹脂組成物に対して(A)を5~80重量%の割合で含有するビルドアップ用樹脂組成物であり、それを用いた樹脂フィルムおよびビルドアップ型多層プリント配線板である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 重量平均分子量が10000以上である熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂、(B) エポキシ樹脂、(C) 次式で示されるシクロホスファゼン化合物、

【化1】



(但し、式中、Xは水素原子であるかハロゲンを含まない有機基を、nは3～10の整数をそれぞれ表す。)

(D) 無機充填剤、(E) 硬化剤および(F) 硬化促進剤を必須成分とするとともに、(A) の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を(A)～(F) の合計量に対して5～80重量%の割合で含有し、多層プリント配線板のビルドアップに適用されることを特徴とするビルドアップ用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のビルドアップ用樹脂組成物を銅箔又はキャリアシートの片側に塗布し半硬化させてなることを特徴とするキャリア付樹脂フィルム。

【請求項3】 請求項2記載の樹脂フィルムを逐次コアとなるガラスエポキシ積層板に積層成形してなることを特徴とするビルドアップ型多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃化手法としてハロゲンを用いておらず、従って燃焼時臭化水素などの有毒ガスを発生させることのないビルドアップ型多層プリント配線板と、そのビルドアップに用いる耐熱性、耐湿性、耐食性に優れた樹脂組成物および樹脂フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境問題、特に人体に対する安全性についての世界的な関心の高まりに伴って、電気・電子機器についても、従来からの難燃性に加え、より少ない有害性、より高い安全性という要求が増大している。従来、電気・電子部品を搭載するガラス基材エポキシ樹脂のプリント配線板は、エポキシ樹脂として、難燃剤の臭素を含有する臭素化エポキシ樹脂、特にテトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が一般に使用されている。

【0003】 このような臭素化エポキシ樹脂は、良好な難燃性を有するものの、燃焼時に有害なハロゲン化水素(臭化水素)ガスを発生するため、その使用が抑制されつつある。

【0004】

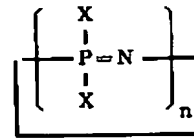
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、難燃化手法としてハロゲンを用いずに、燃焼時臭化水素などの有毒ガスを発生させることなく、耐熱性、耐湿性、耐食性に優れた多層プリント配線板のビルドアップ用樹脂組成物を提供することにある。さらに、本発明は、そのようなビルドアップ用樹脂組成物をキャリアシートの片側にコートしてなるキャリア付樹脂フィルム、並びにこの樹脂フィルムを用いて製造されたビルドアップ型多層プリント配線板を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成しようとして鋭意研究を重ねた結果、ビルドアップ用樹脂組成物中の難燃剤として、ハロゲン含有化合物を用いず、シクロホスファゼン系化合物を添加することにより、上記目的が実用的に達成されることを見だし、本発明を完成させたものである。

【0006】 即ち、本発明は、(A) 重量平均分子量が10000以上である熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂、(B) エポキシ樹脂、(C) 次式で示されるシクロホスファゼン化合物、

【化2】



(但し、式中、Xは水素原子であるかハロゲンを含まない有機基を、nは3～10の整数をそれぞれ表す。)

(D) 無機充填剤、(E) 硬化剤および(F) 硬化促進剤を必須成分とするとともに、(A) の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を(A)～(F) の合計量に対して5～80重量%の割合で含有し、多層プリント配線板のビルドアップに適用されることを特徴とするビルドアップ用樹脂組成物である。また、上記ビルドアップ用樹脂組成物を銅箔又はキャリアシートの片側に塗布し半硬化させてなることを特徴とするキャリア付樹脂フィルム、並びにこの樹脂フィルムを逐次コアとなるガラスエポキシ積層板に積層成形してなることを特徴とするビルドアップ型多層プリント配線板である。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】 本発明に用いる(A) 成分である重量平均分子量10000以上の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂は、ビルドアップ用樹脂組成物にフィルム性を付与するものであって、接着性および可とう性に優れたものが好ましく、例えばエポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキサイド、ポリブチレンテレフタレート、強化ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリス

ルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン等があげられ、これらの樹脂は単独または2種以上混合して使用することができる。重量平均分子量が10000未満ではフィルム形成能が低下するので好ましくない。

【0009】さらに、熱硬化性基を主鎖、側鎖に有するもの、あるいは熱軟化点温度が90℃以上のものが、耐熱性、耐湿性向上に関して好ましいが限定されるものではない。(A)成分の配合割合は、全体の樹脂組成物に対して5～80重量%である。

【0010】本発明に用いる(B)エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を使用することができる。この1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。

【0011】本発明に用いる(C)シクロホスファゼン化合物としては、前記化2の一般式に示されるものが使用される。具体的な化合物としては、フェノキシシクロホスファゼンオリゴマーが挙げられる。またフェノキシ基以外の置換基Xとしては、アルコキシ基、アミノ基、アリル基などの有機基が挙げられる。特に、耐熱性、耐湿性、難燃性、耐薬品性の観点から、シクロホスファゼン化合物の融点は80℃以上であることが好ましい。

【0012】本発明に用いる(D)無機充填剤としては特に制限なく、タルク、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。無機充填剤の配合割合は、樹脂組成物全体に対して5～100重量%の割合で配合することが好ましい。配合量が5重量%未満では、十分な難燃性、耐熱性、耐湿性が得られず、また100重量%を超えると、樹脂粘度が増加し塗布ムラやボイドが発生し好ましくない。

【0013】本発明に用いる(E)成分の硬化剤としては、通常、エポキシ樹脂の硬化に使用されている化合物であれば特に制限なく使用でき、例えば、アミン硬化系としては、ジシアンジアミド(DICY)、芳香族ジアミン等が挙げられ、フェノール硬化系としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA型ノボラック樹脂、トリアジン変性フェノールノボラック樹脂等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。また、(F)硬化促進剤としては、通常、エポキシ樹脂の硬化促進剤に使用されているものであり、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物等が挙げられる。これらの硬化促進

剤は単独又は2種以上混合して使用することができる。

【0014】本発明のビルドアップ用樹脂組成物は、前述した(A)重量平均分子量が10000以上である熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂、(B)エポキシ樹脂、(C)前記化2で示されるシクロホスファゼン化合物、(D)無機充填剤、(E)硬化剤および(F)硬化促進剤を必須成分とするが、本発明の目的に反しない限度において、また必要に応じて、メラミン類、グアナミン類およびメラミン樹脂、グアナミン樹脂などの難燃助剤かつ硬化剤となり得る窒素含有化合物等を必要に応じて添加配合することができる。

【0015】本発明のビルドアップ用樹脂組成物を樹脂フィルムに用いるには、以上述べた(A)～(F)、その他の成分をメチルセロソルブ等の好適な有機溶剤で希釈してワニスとなし、これを銅箔又はポリエステル、ポリイミドなどキャリアシートの片側に塗布し、半硬化させるなどの常法により、キャリア付樹脂フィルムとすることができる。また、このキャリア付樹脂フィルムをコアとなるガラスエポキシ積層板に積層成形するなどの常法によりビルドアップ型多層プリント配線板を得ることができる。

【0016】

【作用】本発明は、難燃化手法としてハロゲンを使用しないことを特徴としており、燃焼時有毒ガスである臭化水素等を発生させることなく、前記(A)成分のフィルム性を付与する特定分子量の樹脂、(C)シクロホスファゼン化合物、(D)無機充填剤および(E)硬化剤および(F)硬化促進剤成分の結合により耐熱性、耐湿性、耐食性に優れた樹脂組成物を得て、そのビルドアップ用樹脂組成物の使用により樹脂フィルムおよびビルドアップ型多層プリント配線板を得ることができたものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において「部」とは「重量部」を意味する。

【0018】実施例1

重量平均分子量50000のビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート1256(油化シェル社製商品名、エポキシ当量7900、樹脂固形分40重量%)75部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート1001(油化シェル社製商品名、エポキシ当量475)28部、ノボラック型フェノール樹脂BRG-558(昭和高分子社製商品名、水酸基当量106)6.3部、メラミン5部、フェノキシシクロホスファゼンオリゴマー(融点約85℃)15部、水酸化アルミニウム25部、および2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2部に、メチルセロソルブを加えて樹脂固形分50重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0019】実施例2

重量平均分子量50000のビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート1256（前出）75部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート1001（前出）28部、DICYO、62部、メラミン5部、フェノキシクロホスファゼンオリゴマー（前出）15部、水酸化アルミニウム25部、および2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2部に、メチルセロソルブを加えて樹脂固形分50重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0020】比較例1

重量平均分子量50000のビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート1256（前出）75部、臭素化エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製商品名、エポキシ当量490）28部、ノボラック型フェノール樹脂（前出）6.1部、水酸化アルミニウム25部、および2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2部に、メチルセロソルブを加えて樹脂固形分50重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0021】比較例2

重量平均分子量50000のビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート1256（前出）75部、臭素化エポキシ樹脂（前出）35部、ジシアンジアミド0.8部、水酸化アルミニウム25部、および2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2部に、メチルセロソルブを

加えて樹脂固形分50重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0022】実施例1～2および比較例1～2で得たエポキシ樹脂ワニスを厚さ18 μ mの銅箔の片面に連続的に塗布し、150℃の温度で乾燥して銅箔付き樹脂フィルムを製造した。あらかじめ、ハロゲンを含まない樹脂組成物で製造した積層板（特願平11-153204号明細書参照）の両面に、こうして得られた銅箔付き樹脂フィルムを170℃の温度、40MPaの圧力で90分間加熱・加圧し、厚さ0.6mmのビルドアップ型多層プリント配線板を得た。

【0023】得られたビルドアップ型多層プリント配線板について、難燃性、耐熱性、耐湿性の測定および燃焼ガス分析を行ったので結果を表1に示す。本発明のビルドアップ用樹脂組成物、樹脂フィルムを使用したビルドアップ型多層プリント配線板は、いずれの特性においても従来の臭素化エポキシ樹脂を用いたものと比較して遜色がなく、また、長期劣化の引き剥がし強さについては臭素を含まないため良好な結果が得られている。一方、燃焼時の問題とされている臭化水素の発生もないことが確認できた。

【0024】

【表1】

特性（単位）	実施例		比較例	
	1	2	1	2
難燃性*1 [UL94]	V-0	V-0	V-0	V-0
絶縁抵抗 ($\times 10^{14}\Omega$) *2	3.0	3.0	2.0	2.0
金箔引き剥がし強度 (kN/m) *3				
常態	1.08	1.25	1.18	1.30
E-500/177	0.95	1.10	0.20	0.22
はんだ耐熱性*4				
3分	◎	◎	◎	◎
5分	◎	◎	◎	◎
10分	○	○	○	○
耐湿性*5				
条件A [D-2/100]	◎	◎	◎	◎
条件B [D-4/100]	◎	◎	◎	◎
燃焼ガス分析結果*6				
臭化水素濃度 (g/100g)	0	0	5.2	5.4

*1: UL94難燃性試験に準じて測定。

【0025】*2: IEC-PB112に準じて測定。

【0026】*3: JIS-C-6481に準じて測定。

【0027】*4: 260℃の半田浴上に、表に示した各時間試料を浮かべ、膨れの有無を観察し、以下の基準

で評価した。◎印…膨れなし、○印…一部膨れあり、△印…大部分に膨れあり、×印…全部膨れあり。

【0028】*5: 試料を条件A（煮沸2時間）、または条件B（煮沸4時間）で処理した後、260℃の半田浴中に30秒間浸漬した後、膨れの有無を観察し、以下の基準で評価した。◎印…膨れなし、○印…一部膨れあ

り、△印…大部分に膨れあり、×印…全部膨れあり。

【0029】*6：各々のサンプルを750℃、10分間の条件下、空气中で燃焼させ、その際、発生するガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマトグラフィにて分析を行った。

【0030】

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかなよう

に、本発明によれば、難燃化手法としてハロゲンを使用しないことを特徴としており、燃焼時に有毒ガスである臭化水素等を発生させることなく耐熱性、耐湿性に優れたビルドアップ用樹脂組成物が提供される。それにより、耐熱性、耐湿性に優れたキャリアシート付き樹脂フィルムおよびビルドアップ型多層プリント配線板を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小川 桂
埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ
ミカル株式会社川口工場内

Fターム(参考) 4J002 BE06W CB00W CC03Z CC06Z
CC27Z CD00W CD01X CD02X
CD05X CD06X CD13X CF06W
CF07W CF16W CG00W CH07W
CH08W CH09W CK02W CL00W
CM04W CN01W CN03W CQ01Y
DE077 DE147 DJ047 EN078
ER028 EU119 EW156 FD017
FD13Y FD136 FD14Z FD148
FD159 GF00 GQ01
5E346 AA05 AA06 CC08 CC09 CC32
DD02 DD12 EE31 GG02 GG28
HH13 HH18